

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-310805
 (43)Date of publication of application : 26.11.1996

(51)Int.Cl. C01B 31/02
 H01B 1/04

(21)Application number : 07-137229
 (22)Date of filing : 10.05.1995

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
 (72)Inventor : UCHIUMI YOSHIHARU
 IMAI TAKAHIRO
 FUJIMORI NAOHARU

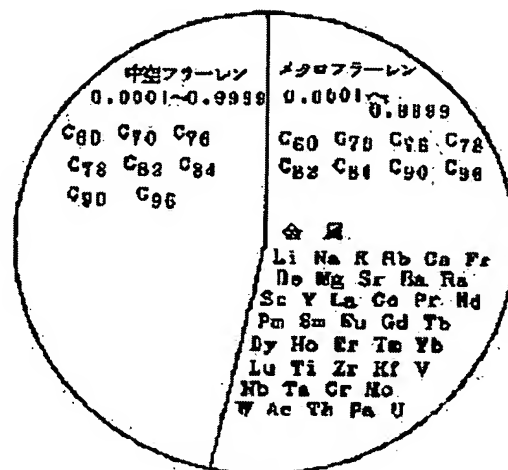
BEST AVAILABLE COPY

(54) CONDUCTIVE FULLERENE SOLID AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To make either p or n-type fullerene semiconductor and to obtain a semiconductor having optional conductivity without a change on ageing and with stable physical properties by forming a fullerene solid from hollow fullerene and metallofullerene.

CONSTITUTION: A conductive fullerene is formed with at least one kind of molecule with the ratio to the total number of molecules controlled to 0.0001-0.9999 and selected from hollow fullerenes and at least one kind of molecule with the ratio to the total number of molecules controlled to 0.0001-0.9999 and selected from metallofullerenes. The fullerene solid is synthesized by dissolving the hollow fullerene and metallofullerene in their common solvent such as toluene and then vaporizing the solvent or by sealing the crystal powders of the hollow fullerene and metallofullerene in a quartz tube and growing the crystal at a temp. gradient by sublimation. Further, a thin film is formed on a substrate by vapor deposition, MBE, ion cluster beam method, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-310805

(43) 公開日 平成8年(1996)11月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z
H 0 1 B 1/04			H 0 1 B 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-137229

(22) 出願日 平成7年(1995)5月10日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 内海 慶春

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電

気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 今井 貴浩

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電

気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 藤森 直治

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電

気工業株式会社伊丹製作所内

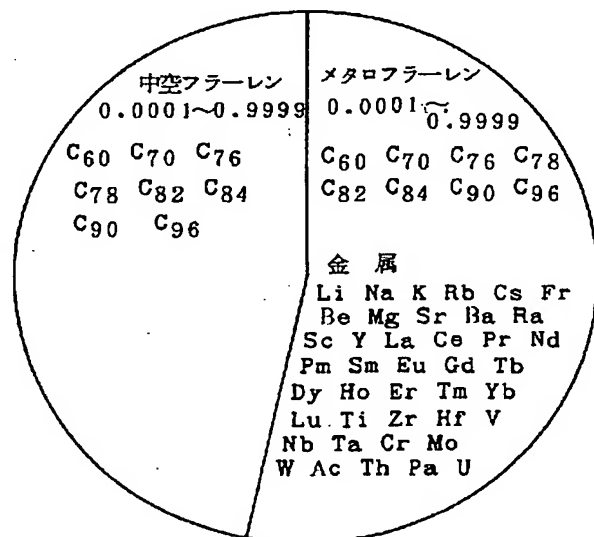
(74) 代理人 弁理士 川瀬 茂樹

(54) 【発明の名称】 導電性フラーレン固体とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 導電率及び伝導型の制御が容易な導電性フラーレン固体を提供すること。

【構成】 中空フラーレンとメタロフラーレンを混合してフラーレン固体を作製する。広い混合比率の範囲において導電性が得られる。中空フラーレンとメタロフラーレンの比率によってn型、p型のいずれの導電型の半導体をも得ることができる。比率を変えることによって導電率も自在に変化させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 中空フラーレンの中から選ばれた少なくとも一種の分子と、メタロフラーレンの中から選ばれた少なくとも一種の分子から構成され、導電性を有することを特徴とする導電性フラーレン固体。

【請求項 2】 メタロフラーレン分子数の、全体の分子数に対する比率 a が $0.0001 \sim 0.9999$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性フラーレン固体。

【請求項 3】 一種類の中空フラーレンと一種類のメタロフラーレンからなり、中空フラーレンを C_x 、メタロフラーレンを $My @ C_z$ とするとき、 $(My @ C_z)_a (C_x)_{1-a}$ なる組成にて示す場合、 $a = 0.0001 \sim 0.9999$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性フラーレン固体。

【請求項 4】 メタロフラーレンに内包される金属が Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Fr 、 Be 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Ra 、 Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Ac 、 Th 、 Pa 、 U であることを特徴とする請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の導電性フラーレン固体。

【請求項 5】 メタロフラーレンが、 $La @ C_{82}$ 、 $Y @ C_{82}$ 、 $Sc @ C_{74}$ 、 $Sc @ C_{82}$ 、 $Sc_2 @ C_{82}$ 、 $Sc_2 @ C_{84}$ 、 $Sc_3 @ C_{82}$ 、 $Ce @ C_{82}$ 、 $Nd @ C_{82}$ 、 $Sm @ C_{82}$ 、 $Eu @ C_{82}$ 、 $Gd @ C_{82}$ 、 $Tb @ C_{82}$ 、 $Dy @ C_{82}$ 、 $Ho @ C_{82}$ 、 $Er @ C_{82}$ 、 $U @ C_{60}$ 、 $Ca @ C_{60}$ のいずれかであることを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の導電性フラーレン固体。

【請求項 6】 フラーレン固体が結晶性を有すること特徴とする請求項 1～請求項 5 のいずれかに記載の導電性フラーレン固体。

【請求項 7】 フラーレン固体の抵抗率 ρ が $1 \times 10^{-5} \leq \rho \leq 1 \times 10^5 \Omega \cdot cm$ であることを特徴とする請求項 1～請求項 6 のいずれかに記載の導電性フラーレン固体。

【請求項 8】 基板上に形成されていることを特徴とする、請求項 1～請求項 9 のいずれかに記載の導電性フラーレン固体。

【請求項 9】 中空フラーレン及びメタロフラーレンを溶解した溶液中から溶媒を蒸発させることによりフラーレン固体を合成することを特徴とする導電性フラーレン固体の製造方法。

【請求項 10】 中空フラーレン及びメタロフラーレンの結晶粉末を石英管に封入し温度勾配のもとで成長させることによりフラーレン固体を合成することを特徴とする導電性フラーレン固体の製造方法。

【請求項 11】 中空フラーレン及びメタロフラーレンを原料とし、真空蒸着法、MBE 法、クラスティオンビ

ーム法の中から選んだ一種の方法により基板上にフラーレン薄膜を形成することを特徴とする導電性フラーレン固体の製造方法。

【請求項 12】 全体の分子数に対するメタロフラーレン分子数の比率 a を $0.0001 \sim 0.4$ とすることにより n 型の半導体のフラーレン固体を製造する事を特徴とする請求項 9、10 または 11 項に記載の導電性フラーレン固体の製造方法。

【請求項 13】 全体の分子数に対するメタロフラーレン分子数の比率 a を $0.6 \sim 0.9999$ とすることにより p 型の半導体のフラーレン固体を製造する事を特徴とする請求項 9、10 または 11 項に記載の導電性フラーレン固体の製造方法。

【請求項 14】 メタロフラーレンと中空フラーレンの炭素数 n を等しくすることによりフラーレン単結晶を製造する事を特徴とする請求項 9、10、11、12 或いは 13 に記載の導電性フラーレン固体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、導電材料、電子デバイスなどに用いることのできる導電性フラーレン固体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 π 共役電子系をもつ籠状炭素クラスター分子 (C_x 、 $x = 60, 70, 76, 78, 82, 84 \dots$) はフラーレンと呼ばれている。フラーレンは新しい材料であって、磁性材料、電子材料などとしての様々な応用が期待されている。フラーレン固体はフラーレン分子を構成要素とした固体である。製造方法によって、単結晶、多結晶、アモルファスになる場合がある。分子が結合する力は比較的強いファンデルワールス力であると考えられている。

【0003】 電子デバイスに利用しようとする場合単結晶であることが望ましい。しかしフラーレン固体の単結晶を作製するのは容易でない。特に広い面積の単結晶膜や大型の単結晶を作ることは困難である。しかし小さい単結晶フラーレンを作製することは比較的容易にできる。

【0004】 例えばフラーレンを溶媒に溶かしたフラーレン溶液から溶媒を蒸発させてフラーレン固体を得る方法により、単結晶を製造することができる(溶媒蒸発法)。或いはフラーレンを真空中で昇華させることにより単結晶が得られている(昇華法)。製造方法によって、単結晶の結晶構造も異なってくる。例えば C_{60} 固体は結晶を作製する方法条件により fcc 構造あるいは hcp 構造となることが知られている。

【0005】 フラーレン固体は真性半導体である。 C_{60} の場合、バンドギャップは $1.5 eV$ の程度であるとされる。 π 電子による伝導性があるので絶縁体ではない。しかしキャリアである電子、正孔の数が少なく、また結

抗しているから電気伝導度は低い。導電材料や半導体デバイス、電子デバイスとして応用する場合には導電性を付与しなければならない。Si、GaAsなどの既存の半導体と同じように、不純物のドーピングにより導電性を持たせることができるように思われる。

【0006】しかし単に導電性を与えるだけでなく、p型半導体、n型半導体を自在に作れるようになることが望ましい。p型、n型を選択でき、さらにキャリアの濃度を広範囲に制御できなければならない。そしてp型、n型の状態が安定であって、経年変化のないものである必要がある。

【0007】フラーレン固体に導電性付与する方法について多くの試みがなされている。しかし未だに満足のできる方法はない。例えばフラーレン固体に導電性を持たせる方法としては、C60あるいはC70固体にアルカリ金属やその二元合金をドーブする方法が知られている。

【0008】例えばHaddonらはC60固体（或はC70）にアルカリ金属原子をドーピングすることにより導電性が増加することを報告している（R.C. Haddon et al., "Conducting Films of C60 and C70 by alkali-metal doping" Nature, vol. 350, p320 (1991)）。真空チャンバの内部上方にフラーレン固体を懸架し、下方にアルカリ金属の固体を置き、全体を加熱する。金属の種類によって加熱温度が違う。Li、Na、CsのC60へのドーブは導電性を高める上であまり有効でない。K、Rbのドーブが導電性を高揚する上で特に効果があるとしている。Kのドーブによって、最大500 S cm⁻¹の導電性を得るという。

【0009】このドーブの場合、アルカリ金属は固体C60の結晶格子の隙間にインターカレートされている。イオン化ポテンシャルの小さいアルカリ金属から比較的电子親和力の大きなC60に電子が移動する。この電子キャリアによる電気伝導が生じているのである。アルカリ金属をドーブした固体C60（M_x C60、Mはアルカリ金属、xはドーブ量）はドーブ量xにより結晶構造及び電気伝導性が変化する。

【0010】M₃ C60はfcc構造を持ち、金属になる。M₄ C60はbct構造を持ち半導体になるという。M₆ C60はbcc構造を持ち絶縁体となる。つまりアルカリ金属のドーブ量が多いとかえって絶縁体になるのである。しかもアルカリ金属ドーブ法により製造したフラーレン半導体は、空气中で極めて不安定であり、経年変化が大きくて時間の経過と共に導電性が変動する。

【0011】特開平4-366503は、p型半導体にもn型半導体にもできる不純物ドーピングの方法を提案している。ドナー不純物（n型）となるのは、アルカリ土類金属元素の陽イオン、遷移金属元素の陽イオン、

[NH₄]⁺、[PH₄]⁺等である。これらドナーをドーピングしてフラーレンをn型にすることができるという。アクセプタを形成する不純物は、トリハライド、

AuI₂⁻、AuBr₂⁻、NO₃⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、ReO₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、Cl·H₂O、Cu(NCS)₂、Cu[N(CN)₂]Br等である。これらアクセプタ不純物をドーブすることにより、フラーレンはp型半導体になると主張している。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】前記のアルカリ金属のドーピングによりC60導電体を得る従来の技術には次の欠点がある。これは、M₄ C60なる組成の近傍でしか半導体的電気伝導を示さない。アルカリ金属原子数n=3で金属となり、n=6で絶縁体となる。n=4の近傍で、組成の僅かな変化によって導電率と構造が大きく変化する。このため導電率の制御が困難であるという欠点がある。

【0013】アルカリ金属ドーブ法は、さらにアルカリ金属から供給される電子により電気伝導を生じさせるため、n型半導体しかできないという問題がある。半導体デバイスとするためにはp型半導体も必要である。

【0014】特開平4-366503号の技術は、ドーパントの種類により、n型、p型の両方の導電性が得られる。しかしアルカリ金属のドーピングと同様にフラーレン結晶格子間へのインターカレートを利用しているため、導電率の制御が困難であると考えられる。

【0015】p型、n型いずれのフラーレン半導体をも作ることのできる方法を提供する事が本発明の第1の目的である。任意の導電率の半導体を得ることができる方法を提供する事が本発明の第2の目的である。大気中で導電性に経年変化のないフラーレン半導体の製造方法を提供する事が本発明の第3の目的である。

【0016】導電材料、半導体材料として使うことのできるp型、n型のフラーレン半導体を提供することが本発明の第4の目的である。大気中で導電率に経年変化のない安定した物性のフラーレン固体を提供することが本発明の第5の目的である。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、中空フラーレンの中から選ばれた少なくとも一種類の分子と、メタロフラーレンの中から選ばれた少なくとも一種類の分子を組み合わせることでフラーレン固体とする。つまり本発明のフラーレン固体は、中空フラーレン+メタロフラーレンというふうに簡明に表現される。

【0018】

【作用】本発明者は中空フラーレンと、メタロフラーレンから構成されるフラーレン固体が電気伝導性を示すこと、中空フラーレンとメタロフラーレンの組成比を変えることにより導電率及び伝導型の自由な制御が可能であることを見出した。

【0019】本発明は中空フラーレンの中から選ばれた少なくとも一種類の分子と、メタロフラーレンの中から選ばれた少なくとも一種類の分子から構成されるフラー

レン固体を形成することにより、導電性を有するフラーレン固体を実現する。さらにまた中空フラーレンとメタロフラーレンの組成比を変えることにより導電率及び伝導性の制御を可能にしている。

【0020】メタロフラーレンは、フラーレンの籠の中に、一つ或いは複数の金属の原子を内包させたものである。金属を含むので、メタロという接頭語が付くのである。メタロフラーレンは通常 $M_y @ C_z$ (M : 金属) と表記される。例えば、 C_{82} に La 原子が1つ内包されたものは $La @ C_{82}$ と表される。金属内包フラーレンと区別するために、これまで単にフラーレンと呼んでいた金属を含まないフラーレンを、中空フラーレンと呼ぶことにする。普通のフラーレンを中空フラーレンというのであり特別な種類のものではない。

【0021】メタロフラーレンは金属原子を内包するからイオン化ポテンシャルが小さい。籠の中に閉じ込められた金属が電子を放出しやすいからである。もちろん金属によってイオン化ポテンシャルは相違する。中空フラーレンは、炭素原子のみからなる。真性半導体であって、1.5 eV のバンドギャップをもつため、電子が容易に外部に飛び出さない。メタロフラーレンに比べイオン化ポテンシャルは高く、電子親和力は大きい。

【0022】イオン化ポテンシャルの高い中空フラーレンと、電子親和力の小さいメタロフラーレンを組み合わせるから、メタロフラーレンは、電子親和力の大きな中空フラーレンに対して強い電子供与体となり、逆に中空フラーレンはメタロフラーレンに対して電子受容体となる。従って本発明に示す中空フラーレンとメタロフラーレンから構成されるフラーレン固体は、両性的な振る舞いをする。

【0023】つまり中空フラーレンを主体とする場合においては、メタロフラーレンがドナーとして働くため n 型伝導性を示す。主体とするというのは、それが多いということである。この場合、メタロフラーレンから中空フラーレンへの電子の移動が生じ、 n 型伝導性を示すようになる。伝導度は、メタロフラーレンの比率にほぼ比例する。 n 型であって、しかも電導率を制御できるのである。ここにおいてアルカリ金属をドープした場合と違う。

【0024】反対にメタロフラーレンを主体とする場合においては、中空フラーレンがアクセプタとして働く。つまりメタロフラーレンから中空フラーレンへの電子の移動が生じ、 p 型伝導性を示す。導電率は、メタロフラーレンと中空フラーレンの比率によって制御することができる。本発明においてさらに重要なのはこの点である。

【0025】このように本発明では、中空フラーレンとメタロフラーレンの比率を変化させることにより導電率 (σ) および伝導性 (p 或いは n) を自由に变化させることが可能である。

【0026】図2に本発明において p 型、 n 型の半導体にするためのフラーレンの組み合わせの比率を略示する。(a) に示すように、メタロフラーレンが50%を超えるように組み合わせると p 型の伝導型になる。反対に中空フラーレンが50%を超えるように組み合わせると、(b) に示すように n 型の伝導型になる。

【0027】ただしキャリア数の揺らぎや、移動度の違いがあつて、正確に50%の上下で伝導型が切り替わるとは限らない。 n 型又は p 型の伝導層を形成するためには、先述のように0.4~0.6の境界領域は避けた方がよい。インターカレーションを用いる従来の技術 (Haddon 等) とは異なり、殆ど全ての組成域にわたり本発明のフラーレンは半導体的性質を示す。さらに組成の変化に対する導電率の変化が緩やかであるため、導電率の制御が容易となる。

【0028】本発明のフラーレン固体は、中空フラーレンとメタロフラーレンからなる。中空フラーレンとしては例えば C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 、 C_{96} などの中から少なくとも一種類を選んで構成分子とすることができる。図1に本発明のフラーレン固体の概略の組成を略示する。

【0029】メタロフラーレンとしては、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 、 C_{96} 等フラーレン骨格の中に、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Fr 、 Be 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Ra 、 Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Ac 、 Th 、 Pa 、 U などの金属を内包したものをを用いることができる。これらの金属を含むメタロフラーレンは後述する公知の方法により簡単に合成、単離が可能である。

【0030】例えば $La @ C_{82}$ 、 $Y @ C_{82}$ 、 $Sc @ C_{74}$ 、 $Sc @ C_{82}$ 、 $Sc_2 @ C_{82}$ 、 $Sc_2 @ C_{84}$ 、 $Sc_3 @ C_{82}$ 、 $Ce @ C_{82}$ 、 $Nd @ C_{82}$ 、 $Sm @ C_{82}$ 、 $Eu @ C_{82}$ 、 $Gd @ C_{82}$ 、 $Tb @ C_{82}$ 、 $Dy @ C_{82}$ 、 $Ho @ C_{82}$ 、 $Er @ C_{82}$ 、 $U @ C_{60}$ 、 $Ca @ C_{60}$ などから少なくとも一種類を選んで構成分子として利用することができる。

【0031】本発明においては、複数の種類の中空フラーレンと複数の種類のメタロフラーレンを組み合わせる導電性固体を形成することももちろん可能である。しかし一種類の中空フラーレンと一種類のメタロフラーレンの組合せ、すなわち中空フラーレンを C_x 、メタロフラーレンを $M_y @ C_z$ とするとき、 $(M_y @ C_z)_a (C_x)_{1-a}$ なる組成にて示されるフラーレン固体を形成すると、導電率の制御が容易となるためより望ましい。 a はメタロフラーレンの比率である。

【0032】この固体が導電性を示すための組成比は $a = 0.0001 \sim 0.9999$ である。極めて広い範囲の比率において導電性を示す。この範囲であればほぼ全

域にわたり、組成の変化により導電率を変化させることができる。

【0033】本発明のフラーレン固体を導電体、半導体として電子デバイスなどに応用するためには、フラーレン固体の抵抗率 ρ が $1 \times 10^{-5} \leq \rho \leq 1 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ であることが望ましい。これは $0.001 \leq a \leq 0.4$ 及び $0.6 \leq a \leq 0.999$ なる組成比の範囲で実現することができる。

【0034】 $a < 0.001$ 及び $0.999 < a$ なる組成比においては、キャリア濃度が低いので十分な導電率が得られない。 $0.4 < a < 0.6$ なる組成比においてはキャリアの補償により、実用に十分な導電率が得られない。中空フラーレンの炭素数と、メタロフラーレンの炭素数はもちろん違っていても良い。この場合は多結晶、アモルファスができることが多い。

【0035】中空フラーレンの炭素原子数とメタロフラーレンの炭素原子数が等しいものを用いると全ての組成域にわたり単結晶固体を得ることができる。単結晶のフラーレンは電子デバイスの応用には更に望ましい。この場合、中空フラーレンと同じ炭素原子数を持つメタロフラーレンであれば、内包させる金属の種類や数の異なる複数の種類を組み合わせることで固体を形成しても、全ての組成域で単結晶を得ることができる。

【0036】中空フラーレンの炭素原子数とメタロフラーレンの炭素原子数が異なる場合や、中空フラーレン或いはメタロフラーレンに炭素数の異なる複数の種類を組み合わせた場合には、単結晶の得られる組成比が狭く制限されてしまう。それ以外の組成比の領域では、多結晶あるいはアモルファスとなる。固体の合成法によってもアモルファスあるいは多結晶となるが、これらの場合でも組成の変化により導電率や導電型を変化させることは可能である。一般に、本発明のフラーレン固体を電子デバイスとして用いる場合は結晶性を有する方が望ましい。

【0037】本発明のフラーレン固体は、中空フラーレン固体、メタロフラーレン固体と同様に fcc 構造、 hcp 構造、斜方晶構造の結晶構造をとり得る。固体の形成法によっても取り得る結晶構造は変化する。

【0038】次に本発明のフラーレン固体の製造方法について説明する。原料となる中空フラーレン及びメタロフラーレンは、アーク放電法、レーザ蒸発法、燃焼法、スパッタ法など公知の手法により作製した煤中からベンゼン、トルエン、二硫化炭素などの溶媒を用い、カラムクロマトグラフィー、液体高速クロマトグラフィーを用いて単離して使用する。

【0039】本発明の導電性フラーレン固体の合成法としては、中空フラーレンとメタロフラーレンを原料として、例えば溶媒蒸発法、昇華法など公知の手法を用いることができる。溶媒蒸発法では、原料となる中空フラーレン及びメタロフラーレンをベンゼン、トルエン、二硫

化炭素などから選んだ共通の溶媒に溶解した後、溶媒を蒸発させることによりフラーレン固体を得る。昇華法では、中空フラーレン及びメタロフラーレンの結晶粉末を石英管に封入し、温度勾配のもとで成長させることによりフラーレン固体を合成する。

【0040】本発明の導電性フラーレン固体を電子デバイスに適用する場合には、基板上に薄膜として形成されている事が望ましい。薄膜を得る方法としては、真空蒸着法、MBE法、イオンクラスタービーム法など公知の手法を用いることができる。

【0041】薄膜形成する場合には、中空フラーレン及びメタロフラーレンを原料として真空蒸着法、MBE法、イオンクラスタービーム法などを用いるが、基板に雲母、 MoS_2 、 CaF_2 、 GaSe 、水素終端 $\text{Si}(111)$ 面を用いれば単結晶膜を得ることができる。

【0042】

【実施例】以下本発明の実施例を詳細に説明する。

【実施例1】

(中空フラーレン = C_{84} 、メタロフラーレン = $\text{Sc}_2 @ \text{C}_{84}$ 、中空フラーレン：メタロフラーレン = 5：1、溶媒蒸発法、 hcp 単結晶、 n 型半導体の例) グラファイト(黒鉛)電極を用いたアーク放電法により作製した煤中から、 C_{84} を二硫化炭素を展開液とする液体高速クロマトグラフィーによって単離した。黒鉛に Sc_2O_3 を重量比 7% 混合した電極をアーク放電法により作製した煤中から $\text{Sc}_2 @ \text{C}_{84}$ を、二硫化炭素を展開液とする液体高速クロマトグラフィーを用いて単離した。

【0043】 C_{84} と $\text{Sc}_2 @ \text{C}_{84}$ の分子数の比が 5：1 になるように両者を二硫化炭素 (CS_2) に溶解し、溶媒(二硫化炭素)を自然蒸発させ固体を得た。得られたフラーレン固体は透過電子線回折により $a = 1.12 \text{ nm}$ 、 $c = 1.83 \text{ nm}$ の格子定数を持つ hcp 結晶構造を有する単結晶であることが判明した。室温での抵抗率は $10 \Omega \text{ cm}$ であった。ホール(Hall)測定により n 型半導体であることが分かった。

【0044】【実施例2】

(中空フラーレン = C_{84} 、メタロフラーレン = $\text{Sc}_2 @ \text{C}_{84}$ 、中空フラーレン：メタロフラーレン = 1：5、溶媒蒸発法、 hcp 単結晶、 p 型半導体の例) 実施例1と同様にして C_{84} と $\text{Sc}_2 @ \text{C}_{84}$ を単離した。分子数の比が $\text{C}_{84} : \text{Sc}_2 @ \text{C}_{84} = 1 : 5$ になるように二硫化炭素に溶解し、溶媒を自然蒸発させフラーレン固体を得た。得られた固体は透過電子線回折により、 $a = 1.12 \text{ nm}$ 、 $c = 1.83 \text{ nm}$ の格子定数を持つ hcp 構造を有する単結晶であることが判明した。室温での抵抗率は $10 \Omega \text{ cm}$ であった。ホール測定により p 型半導体であることが分かった。

【0045】【実施例3】

(中空フラーレン = C_{84} 、メタロフラーレン = $\text{Sc}_2 @ \text{C}_{84}$ 、中空フラーレン：メタロフラーレン = 1：5、昇

華法、fcc単結晶、p型半導体の例) 実施例1と同様にC84とSc2@C84を単離した。この結晶粉末を分子数の比がC84:Sc2@C84=1:5になるように石英管に入れ真空シールした。この石英管を電気炉の中に入れ、原料粉末部の温度が700℃、結晶成長部の温度が680℃になるように温度勾配を付け、C84単結晶を種結晶として結晶成長させた。得られた固体は透過電子線回折により、a=1.59nmの格子定数を持つfcc構造を有する単結晶であることが判明した。室温での抵抗率は8Ωcmであった。ホール測定によりp型半導体であることが分かった。

【0046】【実施例4】

(中空フラーレン=C60、メタロフラーレン=La@C82、真空蒸着法、アモルファス、n型半導体の例) グラファイト電極を用いたアーク放電法により作製した煤中からトルエン:ヘキサン=1:1混合溶媒とアルミナカラムを用いてC60を単離した。黒鉛中にLa2O3を重量比7%混合した電極を用いたアーク放電法により作製した煤中から、二硫化炭素を展開液とする液体高速クロマトグラフィーを用いてLa@C82を単離した。

【0047】これらを分子数の比がC60:La@C82=1:1になるように混合した。この混合物を原料として真空蒸着法により薄膜を形成した。真空度 1×10^{-6} Torr、蒸発源温度700℃とし、基板温度は200℃とした。この条件で石英基板上にフラーレン薄膜を形成した。

【0048】得られた薄膜はX線回折によりアモルファスであることが確認された。室温での抵抗率は100Ωcmであった。ホール測定によりn型半導体であることが分かった。これはフラーレンの炭素の数nが違う(6

0と82)ので、アモルファスになったものであろう。前記の溶媒蒸発法、昇華法と異なり、真空蒸着法では得られたフラーレン固体の組成比は原料比と同じにはならない。蒸発源温度700℃では、La@C60よりもC60の方が蒸発速度が速いため、C60分子数>La@C60分子数となり、n型伝導性を示したものと思われる。

【0049】

【発明の効果】本発明は以上に述べたように、中空フラーレン分子とメタロフラーレン分子を混合し両者から構成されるフラーレン固体を形成する。中空フラーレンとメタロフラーレンの相補的な性質を巧みに利用し、導電性を有するフラーレン固体を得る。フラーレン分子とメタロフラーレン分子の組成比を変えることによりp型の半導体もn型の半導体をも実現できる。しかも導電率を自由に変化させることができる。つまり組成比をパラメータとして、導電率及び伝導型の制御を容易に行なうことができる。導電材料、半導体材料として、広く電子デバイスの材料としてフラーレンの用途を大きく開くものである。

【0050】金属元素をインターカレートするのではない。金属はフラーレンの籠の中にあって安定である。従ってフラーレンによって大気中でも経年変化のない安定した特性の半導体、導電体を作ることができる。

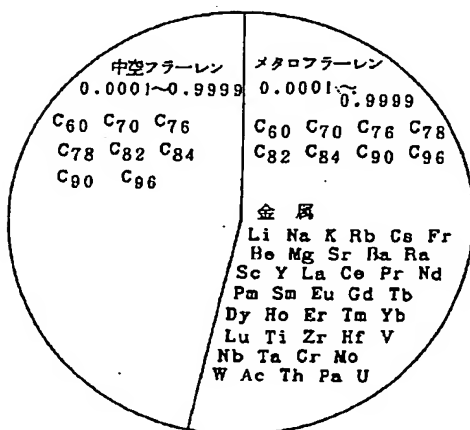
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフラーレン固体の組成を示す概略組成図。

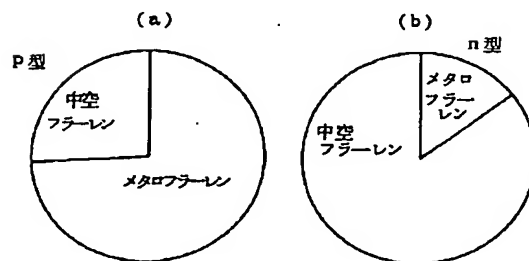
【図2】中空フラーレンとメタロフラーレンの混合比率によって、p型、n型の半導体ができることを示す図。

(a)はp型の組み合わせを、(b)はn型の組み合わせを示す。

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.